

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Masahiro TADAUCHI et al.

Title: LEAD-FREE JOINING MATERIAL AND JOINING
METHOD USING THE SAME

Appl. No.: Unassigned

Filing Date: 10/31/2003

Examiner: Unassigned

Art Unit: Unassigned

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

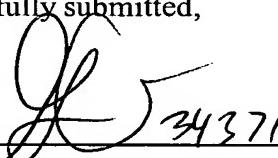
Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

- JAPAN Patent Application No. 2002-318817 filed 10/31/2002.

Respectfully submitted,

By  34371

Richard L. Schwaab
Attorney for Applicant
Registration No. 25,479

Date October 31, 2003

FOLEY & LARDNER
Customer Number: 22428
Telephone: (202) 672-5414
Facsimile: (202) 672-5399

T644

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2002年10月31日

出願番号 Application Number: 特願2002-318817

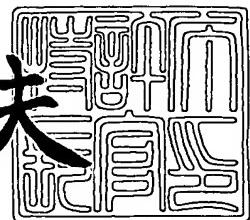
[ST. 10/C]: [JP2002-318817]

出願人 Applicant(s): 株式会社東芝

2003年 7月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3057415

【書類名】

特許願

【整理番号】

13B029160

【提出日】

平成14年10月31日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

B23K 35/26

【発明の名称】

非鉛系接合材、ソルダーペースト及び接合方法

【請求項の数】

7

【発明者】**【住所又は居所】** 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝
横浜事業所内**【氏名】** 忠内 仁弘**【発明者】****【住所又は居所】** 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝
横浜事業所内**【氏名】** 小松 出**【発明者】****【住所又は居所】** 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝
横浜事業所内**【氏名】** 松本 一高**【発明者】****【住所又は居所】** 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝
研究開発センター内**【氏名】** 鈴木 功**【発明者】****【住所又は居所】** 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝
研究開発センター内**【氏名】** 今村 裕子

【特許出願人】**【識別番号】** 000003078**【氏名又は名称】** 株式会社 東芝**【代理人】****【識別番号】** 100083806**【弁理士】****【氏名又は名称】** 三好 秀和**【電話番号】** 03-3504-3075**【選任した代理人】****【識別番号】** 100068342**【弁理士】****【氏名又は名称】** 三好 保男**【選任した代理人】****【識別番号】** 100100712**【弁理士】****【氏名又は名称】** 岩▲崎▼ 幸邦**【選任した代理人】****【識別番号】** 100100929**【弁理士】****【氏名又は名称】** 川又 澄雄**【選任した代理人】****【識別番号】** 100108707**【弁理士】****【氏名又は名称】** 中村 友之**【選任した代理人】****【識別番号】** 100095500**【弁理士】****【氏名又は名称】** 伊藤 正和

【選任した代理人】**【識別番号】** 100101247**【弁理士】****【氏名又は名称】** 高橋 俊一**【選任した代理人】****【識別番号】** 100098327**【弁理士】****【氏名又は名称】** 高松 俊雄**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 001982**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非鉛系接合材、ソルダーペースト及び接合方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 亜鉛および錫を主成分とし、ビスマス及びゲルマニウムから選ばれる少なくとも一種の添加元素を含有する非鉛系接合材であって、

錫中に固溶した前記添加元素の濃度が中核部よりも高くかつ固溶した前記添加元素の量が0.6wt%以上4.0wt%以下の範囲内である固溶相及び、前記固溶相中に分散する亜鉛を主成分とする針状結晶を含む表層部を有することを特徴とする非鉛系接合材。

【請求項 2】 前記中核部における前記添加材濃度は、0.3wt%以上1.0wt%以下であることを特徴とする請求項1に記載の非鉛系接合材。

【請求項 3】 前記表層部は、最表面から少なくとも2μmの深さを有することを特徴とする請求項1または2に記載の非鉛系接合材。

【請求項 4】 前記非鉛系接合材は、
略球状の粒状体であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の非鉛系接合材。

【請求項 5】 亜鉛および錫を主成分とし、ビスマス及びゲルマニウムから選ばれる少なくとも一種の添加元素を含有する非鉛系接合材であって、錫中に固溶した前記添加元素の濃度が中心部よりも高くかつ固溶した前記添加元素の量が0.6wt%以上4.0wt%以下の範囲内である固溶相及び、前記固溶相中に分散する亜鉛を主成分とする針状結晶を含む表層部を有する非鉛系接合材と、フラックスとを具備することを特徴とするソルダーペースト。

【請求項 6】 亜鉛および錫を主成分とし、ビスマス及びゲルマニウムから選ばれる少なくとも一種の添加元素を含有する非鉛系接合材であって、錫中に固溶した前記添加元素の濃度が中心部よりも高くかつ固溶した前記添加元素の量が0.6wt%以上4.0wt%以下の範囲内である固溶相及び、前記固溶相中に分散する亜鉛を主成分とする針状結晶を含む表層部を有する非鉛系接合材と、フラックスとを混合したソルダーペーストを接合部に塗布する工程と、
前記ソルダーペーストをリフローする工程とを有する接合方法。

【請求項 7】 亜鉛および錫を主成分とし、ビスマス及びゲルマニウムから選ばれる少なくとも一種の添加元素を含有する非鉛系接合材であって、錫中に固溶した前記添加元素の濃度が中心部よりも高くかつ固溶した前記添加元素の量が 0.6 wt %以上4.0 wt %以下の範囲内である固溶相及び、前記固溶相中に分散する亜鉛を主成分とする針状結晶を含む表層部を有する非鉛系接合材を、予めフラックスが塗布された接合部に載置する工程と、

前記フラックスおよび非鉛系接合材をリフローする工程とを有する接合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非鉛系接合材、特にビスマス等が添加された錫・鉛系合金を主成分とする非鉛系接合材とその接合材を用いた接合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ある物体とその物体よりも融点が低い物質を用いた接合技術としてのはんだ接合は、古くから使用されており、電子機器の接合においても、マイクロプロセッサ、メモリ、抵抗、およびコンデンサなどの半導体素子や電子部品と実装基板との接合をはじめとして幅広く用いられている。はんだ接合は、部品を基板に固定するだけでなく、導電性を有する金属をはんだに含有させることにより電気的接合も兼ね備えている点に特長を有する。今日、パソコンコンピュータ、携帯電話やポケットベルなどに代表されるパーソナル機器の急激な普及が進むにつれ、電子部品の実装技術におけるはんだ接合はますますその重要性が増大している。

【0003】

従来、最も多く用いられているはんだは、錫・鉛系共晶はんだであった。この錫・鉛系共晶はんだは、銅板に対するぬれ性が優れ、しかも融点が183℃と低く、実用に極めて適している。しかし、錫・鉛系共晶はんだに含まれる鉛は、人体に対し有害であることが知られるようになり、錫・鉛系共晶はんだに代わる、鉛を含まない、いわゆる鉛フリーはんだの開発が急務とされている。

【0004】

現在、鉛フリーはんだとしては、錫・銀系合金、錫・亜鉛系合金等が主に検討されている。いずれの融点も従来の錫・鉛系共晶はんだに較べ融点が高いが、特に錫・銀系合金は、共晶点が221℃と極めて高く、接合の際のリフロー温度により、電子部品の熱損傷の問題が発生するおそれがある。これに対し錫・亜鉛系合金の共晶点は199℃であり、錫・銀系合金に比較するとリフロー温度を低く設定でき、しかもビスマスを添加することによりこれをさらに下げることも可能であり、電子部品の熱損傷の発生を防止できるとともに作業性を改善できる。

【0005】

例えば、錫・亜鉛合金を用いた鉛フリーはんだとしては、錫・亜鉛系合金にビスマスを3%添加した合金を使用したもの（非特許文献1）や、ビスマス等を1wt%より多く3%未満添加した合金を使用したもの（特許文献1）が知られている。

【0006】

【非特許文献1】

網田他、「高信頼性Sn-Zn系鉛フリーソルダーペースト」、Maté99、pp319、(1999)

【0007】

【特許文献1】

特開2002-283093号公報（段落〔0010〕等）

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

上述するように、錫・亜鉛系合金は、錫・銀系合金に比較し融点が低く、ビスマス等の添加によって、さらにその融点を低下させることができるものの、他方、ビスマス等の添加量の増加は、合金の脆性を悪化させる。よって、従来のように、1%より多くあるいは3%程度のビスマスを含む錫・亜鉛系合金をはんだ材として使用した場合は、接合部でクラックが入りやすくなる。このような脆性の問題は、携帯電話やポケットベル等、落下等の衝撃に対する耐性が求められる民生部品において、特に重要になる。従って、ビスマスが添加された錫・亜鉛系合金では、脆性の改善が求められている。

【0009】

一方、従来、錫・亜鉛系合金の微細構造とビスマス添加量の関係については、詳細な解析がなされていなかったため、今回、本発明者等は、ビスマス添加量と微細構造との関係について解析を行い、従来知られていない新たな知見を見出した。

【0010】

本発明は、それらの知見に基づき、接合強度が強く、しかもぬれ性が良好な、錫・亜鉛系の非鉛系接合材および、この非鉛系接合材を用いた接合方法を提供することを目的とする。

【0011】**【課題を解決するための手段】**

本発明の態様による非鉛系接合材は、主成分として亜鉛および錫を含み、添加材としてビスマスまたはゲルマニウムの少なくともいずれか一方を含み。また、錫中に固溶した前記添加元素の濃度が中核部よりも高くかつ固溶した上記添加元素の量が0.6wt%以上4.0wt%以下の範囲内である固溶相及び、その固溶相中に分散する亜鉛を主成分とする針状結晶を含む表層部を有することを特徴とする。

【0012】

上記本発明の非鉛系接合材の態様によれば、表層部にビスマスまたはゲルマニウムの高濃度層を有するので、表面層の融点を下げ、接合をスムーズに開始させることができる。また、中核部についてはビスマスまたはゲルマニウム量を低く保ち、接合材全体として添加物量を従来のものより低減し、接合後のクラック発生等を防止できる。

【0013】

また、表層部におけるビスマスまたはゲルマニウムの濃度を0.6wt%以上とすることにより、針状結晶が非鉛系接合材の表面に析出するが、この針状結晶中の主成分である亜鉛は、金属材と化合物を形成しやすいため、接合の際、接合の対象となる電極等の金属に対し強固な接着強度を得ることができる。また、表層部の固溶相におけるビスマスまたはゲルマニウムの添加濃度を4.0wt%以

下とすることにより、針状結晶成長に伴う表面での凹凸の発生を抑制できる。凹凸の発生を抑制することにより、この非鉛系接合材を用いて接合する際に、凹凸に起因する接合不良を防止できる。

【0014】

なお、上記本発明の非鉛系接合部材において、中核部は、添加材として表層部の添加材濃度が、0.3wt%以上1.0wt%以下の範囲内にあってもよい。また、上記表層部は、最表面から少なくとも $2\mu\text{m}$ の深さを有してもよい。また、上記非鉛系接合材は、略球状の粒状体であってもよい。

【0015】

本発明の態様のソルダーペーストは、亜鉛および錫を主成分とし、ビスマス及びゲルマニウムから選ばれる少なくとも一種の添加元素を含有する非鉛系接合材であって、錫中に固溶した前記添加元素の濃度が中心部よりも高くかつ固溶した上記添加元素の量が0.6wt%以上4.0wt%以下の範囲内である固溶相及び、その固溶相中に分散する亜鉛を主成分とする針状結晶を含む表層部を有する非鉛系接合材と、フラックスとを具備することを特徴とする。

【0016】

上記本発明のソルダーペーストの態様によれば、上記非鉛系接合材の特徴により、このソルダーペーストを用いて接合を行う場合は、接合時のぬれ性が良好で、しかも接合強度が高く、クラックが入りにくい接合を提供できる。

【0017】

本発明の態様の接合方法は、亜鉛および錫を主成分とし、ビスマス及びゲルマニウムから選ばれる少なくとも一種の添加元素を含有する非鉛系接合材であって、錫中に固溶した上記添加元素の濃度が中心部よりも高くかつ固溶した上記添加元素の量が0.6wt%以上4.0wt%以下の範囲内である固溶相及び、上記固溶相中に分散する亜鉛を主成分とする針状結晶を含む表層部を有する非鉛系接合材と、フラックスとを混合したソルダーペーストを接合部に塗布する工程とを有することを特徴とする。

【0018】

また、本発明の別の態様の接合方法は、亜鉛および錫を主成分とし、ビスマス

及びゲルマニウムから選ばれる少なくとも一種の添加元素を含有する非鉛系接合材であって、錫中に固溶した上記添加元素の濃度が中心部よりも高くかつ固溶した上記添加元素の量が0.6wt%以上4.0wt%以下の範囲内である固溶相及び、上記固溶相中に分散する亜鉛を主成分とする針状結晶を含む表層部を有する非鉛系接合材を、予めフラックスが塗布された接合部に載置する工程と、そのフラックスおよび非鉛系接合材をリフローする工程とを有することを特徴とする。

【0019】

上記本発明の態様のそれぞれの接合方法によれば、上記非鉛系接合材の特徴により、接合時のぬれ性が良好で、しかも接合強度が高く、クラックが入りにくい接合を提供できる。

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、遠心噴霧法等を用いて作製したビスマスまたは、ゲルマニウム（以下、「ビスマス等」という）を添加した錫・亜鉛系合金の略球状の粒状体において、ビスマス等の添加量と粒状体の断面構造、表面層の状態および組成の関係を解析した。その結果、従来知られていない次のような知見を得た。

【0021】

まず、ビスマス等の添加材量と、作製した錫・亜鉛系合金の粒状体の表層部におけるビスマス等の濃度との関係をエネルギー分散型X線分光器（E D S : Energy Dispersive X-ray Spectrometer）を用いて解析した。

【0022】

この結果、図1(a)に示す所定以上のビスマスが添加された錫・亜鉛系合金の粒状体10において、表層部11におけるビスマス等の濃度は、粒状体全体におけるビスマス等の添加材の濃度より高く、中核部12より表層部11において、添加材の濃度がより濃くなっていることがわかった。

【0023】

粒状体10の断面をSEMにて観察した。図1(b)および図1(c)は、得られたSEM像を模式的に示した図である。図1(b)は錫・亜鉛系合金粒状体

10の外表面13および表層部11を含む断面を、図1(c)は粒状体10の中核部12、とくにその中心部の断面を示す。図中に示す短い黒線は、針状結晶111の存在を示す。図1(b)および図1(c)に示すように、所定以上のビスマスが添加された錫・亜鉛系合金において、表層部11付近に針状結晶111が中核部12より多く析出していることが確認できた。

【0024】

さらに、表層部11におけるビスマス等の添加材の濃度と錫・亜鉛系合金の粒状体10の表面構造との関係を解析した。添加材濃度は、上述するEDSを用い表面から深さ $2\mu\text{m}$ 程度の領域について測定した。

【0025】

図2(a)～図2(c)は、粒状体10表面のSEM写真に基づく、粒状体10表面構造を示す模式図である。添加ビスマス等が全く添加されていない場合は、錫・亜鉛系合金の粒状体10表面は、図2(a)に示すように、滑らかで均質であった。しかし、表層部11におけるビスマス等の濃度が0.6wt%以上になると、図2(b)に示すように、表層部11に亜鉛を主成分とする針状結晶111が析出し始めた。図3は、このときの、表層部11における構造を模式的に示したものである。同図に示すように、各結晶は、亜鉛を主成分とする針状結晶111と、その周囲を囲む錫を主成分とする固溶相110とを有している。なおこの図3において、112は結晶粒界を示す。ビスマス等の添加材は固溶相110の特に、錫相中に固溶している。

【0026】

亜鉛を主成分とする針状結晶111の大きさ、特に結晶軸長は、表層部11におけるビスマス等の濃度の増加に伴い増大する傾向にあった。また、結晶長が長くなると、表面から突出し、表層部11に断裂やくぼみを発生させる傾向が見受けられた。図2(c)は、表層部11におけるビスマス等の添加濃度が4.0wt%を越える場合の表面状態を示す模式図である。表面は、クレバス状の凹凸が形成され、断裂113やくぼみ114が多数発生していた。

【0027】

このように、表層部11におけるビスマス等の添加物濃度は、表層部11の構

造と密接な関連があることが今回の発明者等の解析によって明らかになった。

【0028】

以上の知見をもとに、本発明者等は、以下に説明する、実施の形態に係る錫・亜鉛合金を主成分とする非鉛系接合材を得た。

【0029】

すなわち、本実施の形態に係る非鉛系接合材は、図1（a）および図3を参照するように、主成分として亜鉛および錫を含み、添加材としてビスマスまたはゲルマニウムの少なくともいずれか一方を含む非鉛系接合材において、中核部12を覆う表層部11に、亜鉛を主成分とする針状結晶111とこの針状結晶111を囲み、錫を主成分とする固溶相110を含み、表層部11の固溶相110に固溶するビスマスあるいはゲルマニウムの濃度を0.6wt%以上4.0wt%以下の範囲内としたものである。

【0030】

表層部11におけるビスマスまたはゲルマニウムの濃度を0.6～4.0wt%の範囲内で調整することにより、表層部11に析出する亜鉛の針状結晶111の状態を適切に調整できる。すなわち、表層部11において、ビスマスまたはゲルマニウムの濃度が4.0wt%を越えると、粒状体の表層部11における亜鉛結晶の増大が行き過ぎ、針状結晶111の突出による表層部11の断裂が起こり、表面の凹凸が著しくなる。表層部11に凹凸があると、酸素やその他のガスが吸着されやすい。よって、このように表面の凹凸が著しい接合材を使用して、基板と部品との接合を行うと、吸着したガスが接合材表面を酸化しやすく、接合不良を生じやすい。特に、直径300μm以下の比較的小さい粒状体をはんだボールとして使用して、基板と部品等との間で接合を行う場合は、リフロー後の凝結スピードが高いため、はんだボールの表層部11の凹凸や、結晶構造の不均一性が接合信頼性に及ぼす影響を大きい。

【0031】

一方、表層部11におけるビスマスまたはゲルマニウムの濃度が0.6wt%未満であると、これらの添加材による融点の低下効果が得られないため、添加材の添加効果が乏しくなる。また、ビスマスまたはゲルマニウムの濃度が0.3w

t %以下になると、そもそもこれらの添加材を均質に分散させること自体が困難になる。

【0032】

また、表層部11におけるビスマスまたはゲルマニウムの濃度が0.6wt%以上であれば、表層部11に亜鉛を主成分とする針状結晶111を析出させることができる。この針状結晶111は、銅、銀、金等の電極材に対し、化合物を形成しやすい亜鉛を主成分として有する。従って、このような接合材を使用して基板上の電極と部品との接合を行う際には、表層部11における適度な針状結晶111の存在により、接合材と電極との接合力を強化することができる。

【0033】

また、本実施の形態に係る非鉛系接合材は、表層部11におけるビスマスまたはゲルマニウムの濃度が中核部12より高いため、表層部11においてはより融点を下げ、ぬれ性を改善し、接合をスムーズに開始できる。また、中核部12については、従来のものよりさらにビスマスまたはゲルマニウムの濃度を下げ、0.3wt%以上1.0wt%以下とすることができる。中核部12は、非鉛系接合材の大部分をしめるので、接合材全体としても、ビスマスまたはゲルマニウムの添加濃度を従来に較べ低減させることができる。従って、ビスマスまたはゲルマニウムの添加による脆性の悪化を抑制できるため、この非鉛系接合材を使用して接合を行えば、接合後の不良発生率を低下させることができる。

【0034】

なお、上述の実施の形態では粒状体を例にとって説明したが、表層部の条件は、非鉛系接合材の形状が柱状体や板状体であっても同様である。

【0035】

また、本実施の形態に係る非鉛系接合材において、中核部12と表層部11の境界は、厳密なものではなく、粒状体の大きさ等により変動するが、例えば上述する表層部11のビスマスまたはゲルマニウムの濃度は、EDSによって測定した値であり、この値は約 $2\mu\text{m}$ の深さに至る表層部での添加物濃度が検出される。したがって、ここでは、表層部11は少なくとも表面から $2\mu\text{m}$ 以上の深さ部分をいうものとすることができる。

【0036】

次に、本発明の実施の形態に係る非鉛系接合材の製造方法について説明する。非鉛系接合材の作製にあたっては、はんだ溶融槽に素材となる錫と鉛のインゴットを切削した物を入れ、これを加熱し溶融させる。溶融槽の液面上に窒素等の不活性ガスを毎分20l以上流し続け、溶融槽周囲の雰囲気の酸素濃度を100ppm以下、好ましくは50ppm以下とするのが適している。また、溶解後、浴湯の温度をフィードバック制御により220～260℃、好ましくは230～250℃が適している。

【0037】

この後、溶融液の一部を遠心噴霧法、アトマイズ法などにより液滴化し、常温以下の純度99.998%以上の不活性ガスで満たされた箱の中に噴出させ凝結固化させることによって液滴を略球状の粒子として固形化する。この時、水分の混入は亜鉛を含む粒子表面の酸化を著しく増大させるため、ガスの温度を5℃以下とし、予め箱の表面に氷結あるいは凝結させておくことが好ましい。なお、本実施の形態に係る接合材の構造を得るために、比較的高速で凝結が進行する条件で粒状体を形成することが好ましい。

【0038】

次に、上記本実施の形態に係る非鉛系接合材を使用した接合方法について、ガラスエポキシ樹脂基板上にQFP (Quad Flat Package) をマウントする場合を例にとり説明する。まず、上述の本実施の形態に係る非鉛系接合材である粒子をフラックスと混合し、ソルダーペーストを作製する。フラックスとしては、例えば重合ロジン（松脂）約46重量部、テルピオネールなどの溶剤約44.5重量部、硬化ヒマシ油約8重量部、主成分としてジフェニルグアニジン臭化水素塩を含む活性剤約0.9重量部、パルミチン酸約0.3重量部、およびエチルアミン塩酸約0.3重量部とを加熱混合したもの等を使用できる。

【0039】

このソルダーペーストをステンレス製のスクリーンを用いて、QFPのピンに対応した銅パッドパターンを備えたガラスエポキシ樹脂基板上に例えば約150μmの厚さに印刷する。この後、QFPをガラスエポキシ樹脂基板上にマウント

する。QFPをマウントした基板を炉の中にいれ、ソルダーペーストのリフローを行う。リフロー条件は、例えば、リフロー時間6分、予備加熱温度150℃、ピーク加熱温度220℃、炉内雰囲気は大気とする。

【0040】

従来の錫・亜鉛系合金からなる非鉛系接合材を使用した接合の場合に較べ、ぬれ性が良好であり、表層部の凹凸による接合不良も生じない。また、表層部の針状結晶中の亜鉛と銅パッドとの間で化合物が形成されることにより強固な接合強度を得ることができる。また、接合材全体としてのビスマス添加濃度が従来のものより低く調整されているので、接合部の脆性を改善できる。

【0041】

なお、上記本実施の形態に係る非鉛系接合材を使用した接合方法として、例えば、CSP用のパッケージの電極上に予めフラックスを塗布しておき、このフラックス上に上記本実施の形態に係る非鉛系接合材を載置し、上述と同様な条件でリフローを行う方法を用いても良い。

【0042】

本発明の実施の形態の非鉛系接合材の応用分野としては、半導体分野で用いられるICパッケージやCPUの導電部の接合、パソコン用コンピュータに内蔵されるハードディスク、液晶パネルの電気回路の接合、ICカード、パソコン用コンピュータやプリンタの接続などに多用されているケーブルコネクタ、信用用ケーブルに多用されている光コネクタなどの高密度化する部品の接点が挙げられる。

【0043】

一方、基板への実装形態としては、片面表面実装、両面表面実装、両面表面実装リード付き部品搭載、片面表面実装リード付き部品搭載実装などが有る。また、実装部品としては、能動部品としてのICが代表例となり、そのパッケージ外形・形状としては、BGA (Ball Grid Array)、FC-BGA (Flip Chip-Ball Grid Array)、CSP (Chip Size Package)、PLC (Planer Light wave Circuit)、MCM (Multi-Chip module)、OEM-MCM (Output Enable-MCM)、およびチップを重ねた高密度実装等が挙げられる。

【0044】**【実施例】**

以下、本発明の実施例について説明する。なお、各実施例および各比較例の条件および特性については、【表1】および【表2】に示した。

【0045】**(実施例1)**

角型のはんだ溶融槽（内寸：700mm×700mm×800mm）内に純度99.99%以上の錫のインゴットを切断したもの（サイズ：100mm×50mm×10mm以下）を182.8kg入れ、これを溶融槽の外部を取り巻くヒーターによって加熱し完全に溶解させた。溶解中は、溶融槽の液面上に窒素を流し、その雰囲気を酸素濃度50ppm以下となるよう調整した。溶解後の溶融液の温度をフィードバック制御により250℃に保った。

【0046】

次に、上記溶液中に純度99.99%以上の亜鉛のインゴットを切断したもの（サイズ：100mm×50mm×10mm以下）を16kg溶融液中に加え溶解させた。また、雰囲気を酸素濃度40ppmに保ったまま、さらに純度99.99%以上のビスマスのインゴットを切断したもの（サイズ：20mm×20mm×10mm以下）を1.2kg、上記溶融液中に加えセラミック棒で攪拌しながら溶解させ、再び溶融液の温度をフィードバック制御により250℃に保った。こうして、溶融液中のビスマス添加量を0.6wt%に調整した。

【0047】

溶融液の一部をはんだ溶融槽の底面から高さ100mmの側面に取り付けられたバルブから槽の外部に導き、径 $360\mu\text{m}$ のノズルから液滴を高速回転する円盤上に滴下した。円盤上に滴下した液滴は、遠心力により、半径方向に飛散し、その際、高速で冷却され、凝結固化する過程で略球形の粒状の非鉛系接合材とした。なお、凝結固化は、5℃以下の純度99.998%以上の窒素ガスで満たされた箱の中で行った。固化した多数の粒状接合材をロール選別機にかけ分級し、粒径 $760 \pm 20\mu\text{m}$ の接合材を5kg回収した。こうして、略球形の粒状非鉛系接合材を得た。

【0048】

回収した粒状の非鉛系接合材の一部を取り出し、光学顕微鏡により $200\text{ }\mu\text{m}$ 角四方の表面の断裂やくぼみの発生率を調べたところ、観察表面の面積の約 5 % 程度にとどまっていた。断裂発生率としては 2 % であった。また、EDSにより 加速電圧 50 keV の条件で最表面から $2\text{ }\mu\text{m}$ までの状態を調べたところ、亜鉛 の含有率が 50 ~ 98 % で、長さ $10 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 $0.1 \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ の針状結晶 が多数存在しており、その針状結晶の周囲をビスマスが $0.6 \sim 1.2\text{ wt\%}$ 固溶した錫を主成分とする固溶相によって占められていた。なお、ビスマスの固溶 濃度の測定は、表層部の複数箇所において行った。

【0049】

さらに、観察した粒状の非鉛系接合材をその中心軸を含む面で断面出しを行い 、その面の中心部のビスマス含有量を調べたところ $0.5 \sim 0.6\text{ wt\%}$ であつた。

【0050】

次に、回収した粒状の非鉛系接合材の中から、10ヶ取り出し、りん脱酸銅の 板（サイズ： $35\text{ mm} \times 35\text{ mm} \times \text{厚さ }0.3\text{ mm}$ ）に一粒ずつ載せ、松脂 2.5 wt % をイソプロピルアルコール（IPA）に溶解させたものをスポットで 0.05 ml ずつ各粒子の上から滴下した。1分後に粒子を載せたこれらのりん脱酸 銅の板をコンベアースピード 0.8 m/m in 、ピーク温度 220°C 、大気下で リフロー加熱し、自然冷却した。冷却後銅板に接合した粒子のシェア強度を測定 した。従来の鉛・錫共晶はんだ粒子を用いて同様の評価試験を行った場合、接合 部のシェア強度の平均は 4 N であり、実施例 1 の非鉛系接合材を使用して接合を行った場合のシェア強度は、従来の鉛・錫共晶はんだとほぼ同等以上のシェア強 度を得ることができ、良好な接合強度が得られたことが確認できた。

【0051】

（実施例 2 および実施例 3）

実施例 1 と同様の条件で、非鉛系接合材を作製した。ただし、実施例 2 では、 溶融液中のビスマス添加量を 0.8 wt\% 、実施例 3 では 1.0 wt\% に調整し た。

【0052】

実施例2の非鉛系接合材では、表面断裂発生率が4%であり、表層部における固溶相中のビスマスの濃度は、0.8～1.6wt%、針状結晶の最大長さは約50μmであった。また、実施例3の非鉛系接合材では、表面断裂発生率が5%であり、表層部における固溶相中のビスマスの濃度は、0.9～1.9wt%、針状結晶の最大長さは約70μmであった。実施例2および3はいずれも、従来の鉛・錫共晶はんだとほぼ同等以上の良好な接合特性が得られた。

【0053】

(実施例4～6)

実施例1と同様の条件で、非鉛系接合材を作製した。ただし、実施例4～6では、ビスマスの代わりにゲルマニウムを溶融液中に添加した。実施例4では、溶融液中のビスマス添加量を0.6wt%、実施例5では0.8wt%、実施例6では1.0wt%に調整した。

【0054】

ビスマスの代わりにゲルマニウムを添加した場合もほぼ同様な結果が得られた。すなわち、実施例4の非鉛系接合材では、表面断裂発生率が3%であり、表層部における固溶相中のゲルマニウムの濃度は、0.6～1.2wt%、針状結晶の最大長さは約30μmであった。実施例5の非鉛系接合材では、表面断裂発生率が4%であり、表層部における固溶相中のゲルマニウムの濃度は0.8～1.6wt%、針状結晶の最大長さは約50μmであった。実施例6の非鉛系接合材では、表面断裂発生率が6%であり、表層部における固溶相中のゲルマニウムの濃度は0.9～1.9wt%、針状結晶の最大長さは約50μmであった。実施例4～6はいずれも、従来の鉛・錫共晶はんだとほぼ同等以上の良好な接合特性が得られた。

【0055】

(実施例7～9)

実施例1と同様の条件で、非鉛系接合材を作製した。ただし、実施例7～9では、径が250μmのノズルを使用した。この場合、分級により、約500μmの径の非鉛系接合材を回収した。なお、溶融液中のビスマス添加量は、実施例7

では0. 6 wt %、実施例8では0. 8 wt %、実施例9では1. 0 wt %に調整した。

【0056】

実施例7の非鉛系接合材では、表面断裂発生率が2 %であり、表層部における固溶相中のビスマスの濃度は、0. 6 ~ 1. 2 wt %、針状結晶の最大長さは約30 μmであった。実施例8の非鉛系接合材では、表面断裂発生率が4 %であり、表層部における固溶相中のビスマスの濃度は、0. 8 ~ 1. 8 wt %、針状結晶の最大長さは約40 μmであった。また、実施例9の非鉛系接合材では、表面断裂発生率が6 %であり、表層部における固溶相中のビスマスの濃度は、0. 9 ~ 2. 6 wt %、針状結晶の最大長さは約60 μmであった。実施例7~9はいずれも、従来の鉛・錫共晶はんだとほぼ同等以上の良好な接合特性が得られた。

【0057】

非鉛系接合材の粒径が変化しても、表層部におけるビスマス濃度と表層部構造の関係に顕著な変化はなかった。

【0058】

(実施例10~12)

実施例1と同様の条件で、非鉛系接合材を作製した。ただし、実施例10~12では、径が70 μmのノズルを使用し、分級により、約100 μm径の非鉛系接合材を得た。なお、溶融液中のビスマス添加量は、実施例10では0. 6 wt %、実施例11では0. 8 wt %、実施例12では1. 0 wt %に調整した。

【0059】

実施例10の非鉛系接合材では、表面断裂発生率が3 %であり、表層部における固溶相中のビスマスの濃度は、0. 6 ~ 1. 4 wt %、針状結晶の最大長さは約20 μmであった。実施例11の非鉛系接合材では、表面断裂発生率が7 %であり、表層部における固溶相中のビスマスの濃度は、0. 8 ~ 2. 8 wt %、針状結晶の最大長さは約40 μmであった。また、実施例12の非鉛系接合材では、表面断裂発生率が7 %であり、表層部における固溶相中のビスマスの濃度は、0. 9 ~ 3. 6 wt %、針状結晶の最大長さは約60 μmであった。実施例10~12はいずれも、従来の鉛・錫共晶はんだとほぼ同等以上の良好な接合特性が

得られた。

【0060】

非鉛系接合材の粒径が変化しても、表層部におけるビスマス濃度と表層部構造の関係に顕著な変化はなかった。

【0061】

(実施例13～15)

実施例1と同様の条件で、非鉛系接合材を作製した。ただし、実施例13～15では、径が $70\text{ }\mu\text{m}$ のノズルを使用し、分級により、約 $100\text{ }\mu\text{m}$ 径の非鉛系接合材を得た。また、ビスマスの代わりにゲルマニウムを溶融液中に添加した。実施例13では、溶融液中のビスマス添加量を0.6wt%、実施例14では0.8wt%、実施例15では1.0wt%に調整した。

【0062】

ビスマスの代わりにゲルマニウムを添加した場合もほぼ同様な結果が得られた。すなわち、実施例13の非鉛系接合材では、表面断裂発生率が3%であり、表層部における固溶相中のゲルマニウムの濃度は、0.6～1.4wt%、針状結晶の最大長さは約 $20\text{ }\mu\text{m}$ であった。実施例14の非鉛系接合材では、表面断裂発生率が5%であり、表層部における固溶相中のゲルマニウムの濃度は、0.8～2.9wt%、針状結晶の最大長さは約 $40\text{ }\mu\text{m}$ であった。実施例15の非鉛系接合材では、表面断裂発生率が8%であり、表層部における固溶相中のゲルマニウムの濃度は、0.9～4.0wt%、針状結晶の最大長さは約 $70\text{ }\mu\text{m}$ であった。実施例13～15はいずれも、従来の鉛・錫共晶はんだとほぼ同等以上の良好な接合特性が得られた。

【0063】

(比較例1および2)

実施例1と同様の条件で、非鉛系接合材を作製した。ただし、比較例1では、溶融液中のビスマス添加量を0.3wt%、比較例2では1.2wt%に調整した。

【0064】

比較例1の非鉛系接合材では、表層部における固溶相中のビスマスの濃度が、

0. 3～1. 0 wt %、針状結晶の最大長さが約 $30 \mu\text{m}$ であり、粒子表面がほぼ均質で滑らかで、表面断裂発生率は 1 % に過ぎなかった。しかし、その接合特性は、従来の錫・鉛系はんだの接合部のシェア強度 4 N に比較し、これより劣る 3. 2 N 以下のものが 20 % の比率で生じた。

【0065】

また、比較例 2 の非鉛系接合材では、表層部における固溶相中のビスマスの濃度は、2. 8～4. 6 wt % であり、針状結晶の最大長さは $100 \mu\text{m}$ にも達し、粒子表面は、凹凸が激しく、表面断裂発生率は 8 % に達した。その接合特性は、従来の錫・鉛系はんだの接合部のシェア強度 4 N に比較し、これより劣る 3. 2 N 以下のものが 40 % の比率で生じた。

【0066】

(比較例 3 および 4)

実施例 4 と同様の条件で、非鉛系接合材を作製した。ただし、比較例 3 では、溶融液中のゲルマニウム添加量を 0. 3 wt %、比較例 4 では 1. 2 wt % に調整した。

【0067】

比較例 3 の非鉛系接合材では、表層部における固溶相中のゲルマニウムの濃度は、0. 3～1. 0 wt %、針状結晶の最大長さは約 $30 \mu\text{m}$ であり、粒子表面がほぼ均質で滑らかで、表面断裂発生率は 1 % に過ぎなかった。しかし、その接合特性は、従来の錫・鉛系はんだの接合部のシェア強度 4 N に比較し、これより劣るものが 20 % の比率で生じた。

【0068】

また、比較例 4 の非鉛系接合材では、表層部における固溶相中のゲルマニウムの濃度は、2. 6～4. 8 wt % であり、針状結晶の最大長さが $100 \mu\text{m}$ にも達し、粒子表面は、凹凸が激しく、表面断裂発生率は 8 % に達した。その接合特性は、従来の錫・鉛系はんだの接合部のシェア強度 4 N に比較し、これより劣るものが 40 % の比率で生じた。

【0069】

【表1】

実施例	使用ノズル径 (μm)	Bi添加量 (wt %)	Ge添加量 (wt %)	表面断裂発生率 (%)	表面部の固溶相中の Bi/ Ge の濃度 (平均値) (wt %)	針状結晶最大長 さ (μm)	接合特性
1	380	0.6	0	2	0.6~1.2 (0.9)	30	良好
2	380	0.8	0	4	0.8~1.6 (1.2)	50	良好
3	380	1.0	0	5	0.9~1.9 (1.4)	70	良好
4	380	0	0.6	3	0.6~1.2 (0.9)	30	良好
5	380	0	0.8	4	0.8~1.6 (1.2)	50	良好
6	380	0	1.0	6	0.9~1.9 (1.4)	80	良好
7	250	0.6	0	2	0.6~1.2 (0.9)	30	良好
8	250	0.8	0	4	0.8~1.8 (1.3)	40	良好
9	250	1.0	0	6	0.9~2.6 (1.8)	60	良好
10	70	0.6	0	3	0.6~1.4 (1.0)	20	良好
11	70	0.8	0	4	0.8~2.8 (1.8)	40	良好
12	70	1.0	0	7	0.9~3.6 (2.3)	60	良好
13	70	0	0.6	3	0.6~1.4 (1.0)	20	良好
14	70	0	0.8	5	0.8~2.9 (1.9)	40	良好
15	70	0	1.0	8	0.9~4.0 (2.5)	70	良好

【表2】

比較例	使用ノズル径 (μm)	Bi 添加量 (w t %)	Ge 添加量 (w t %)	表面断裂発生率 (%)	表層部の錫相中の Bi/ Ge 固溶範囲 (平均値) (w t %)	針状結晶最大長 さ (μm)	接合特性不良発 生率 (%)
1	380	0.3	0	1	0.3~1.0 (0.7)	30	20
2	380	1.2	0	8	2.8~4.6 (3.7)	100	40
3	380	0	0.3	1	0.3~1.0 (0.7)	30	20
4	380	0	1.2	8	2.6~4.8 (3.7)	100	40

以上、実施の形態および実施例に沿って本発明の非鉛系接合材およびこれを用いた接合方法について説明したが、本発明は、これらの実施の形態および実施例の記載に限定されるものではない。

【0070】

【発明の効果】

以上に説明するように、本発明の非鉛系接合材およびこれを用いた接合方法によれば、従来の錫・亜鉛系二元合金を使用した接合材にくらべ、接合時の作業性が良好で、歩留まりが高く、接合後は、クラックが入りにくい、信頼性の高い接合を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施の形態に係る非鉛系接合材の断面構造を示す模式図である。

【図2】

非鉛接合材の表層部におけるビスマス等の濃度と表面構造の関係を示す模式図である。

【図3】

本発明の実施の形態に係る非鉛接合材の表層部における構造を示す模式図である。

【符号の説明】

10・・・非鉛系接合材

11・・・表層部

12・・・中核部

13・・・外表面

110・・・固溶相

111・・・針状結晶

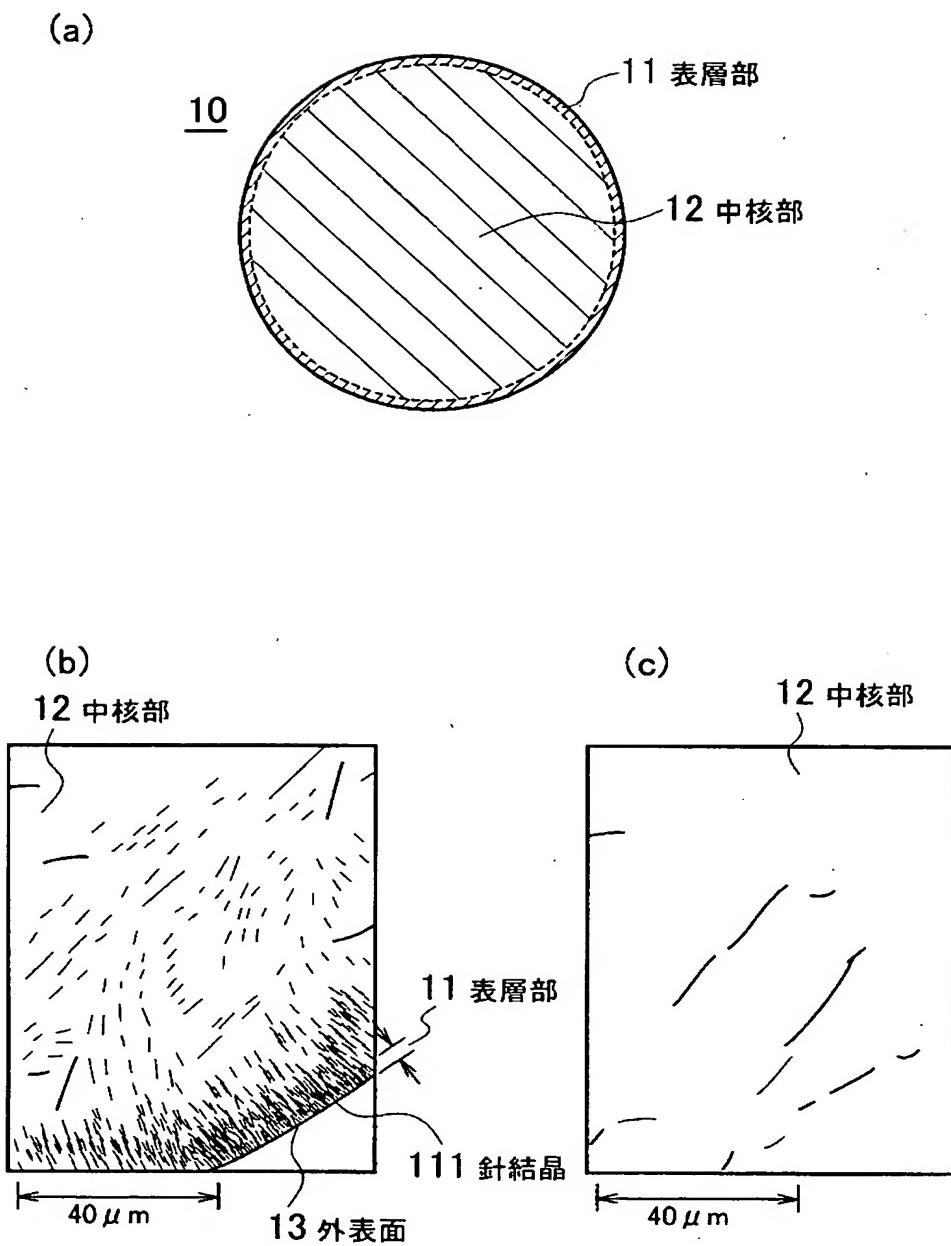
112・・・結晶粒界

113・・・断裂

114・・・くぼみ

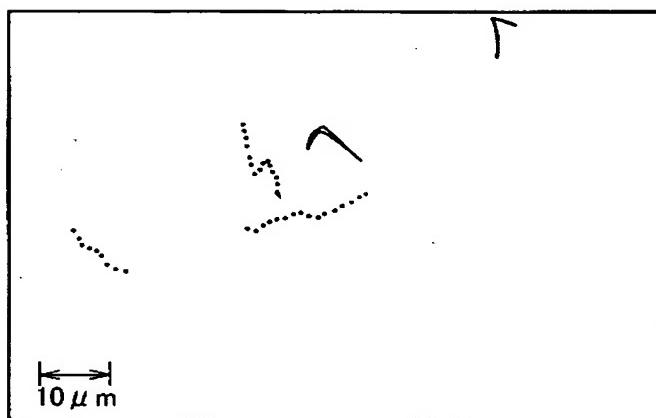
【書類名】 図面

【図1】



【図2】

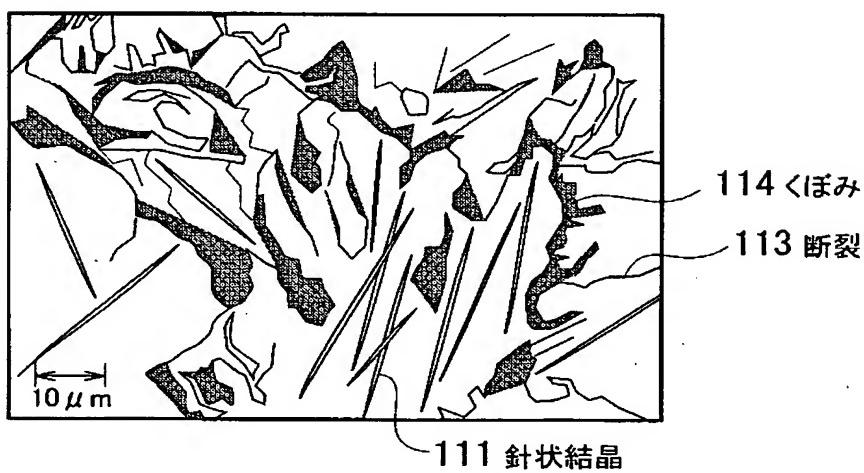
(a)



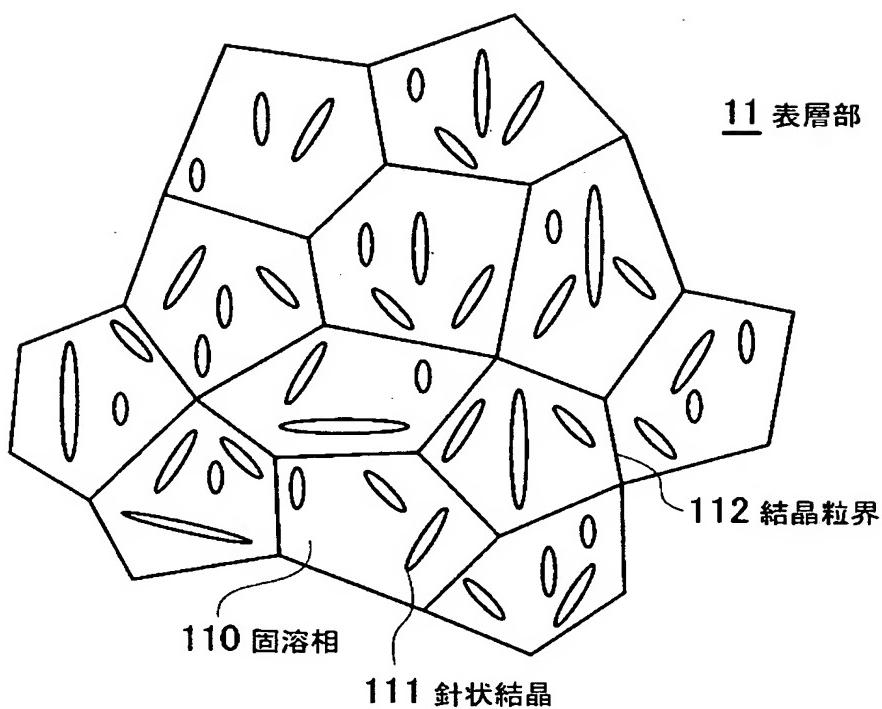
(b)



(c)



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 接合部のシェア強度を高められる鉛フリーの錫・亜鉛系接合材を提供する。

【解決手段】 主成分として亜鉛および錫を含み、添加材としてビスマスまたはゲルマニウムの少なくともいずれか一方を含む非鉛系接合部材である。中核部と、その中核部を覆う表層部とを有する。この表層部は、亜鉛を主成分とする針状結晶化と、この針状結晶を囲む錫を主成分とし、上記添加材を固溶する固溶相とを有する。さらに、固溶相中の上記添加材含有濃度は、中核部における添加材含有濃度より高く、かつ $0.6\sim4.0\text{ wt\%}$ である。

【選択図】 図1

特願2002-318817

出願人履歴情報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 2001年 7月 2日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝浦一丁目1番1号
氏 名 株式会社東芝
2. 変更年月日 2003年 5月 9日
[変更理由] 名称変更
住 所 住所変更
氏 名 東京都港区芝浦一丁目1番1号
株式会社東芝